

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-030768

(43)Date of publication of application : 09.02.1988

(51)Int.Cl.

G01N 35/08

G01N 21/77

G01N 31/22

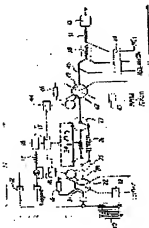
(21)Application number : 61-174593

(71)Applicant : KAKEN-KK

(22)Date of filing : 24.07.1986

(72)Inventor : TADENUMA KATSUYOSHI  
UCHIDA KATSUHIDE  
ITO TAKESHI  
HANAMOTO YUKIO  
KAWASHIMA TAKUJI

## (54) COBALT ANALYZER



## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To efficiently analyze the concn. of cobalt over a wide concn. range, by providing an order analytical part equipped with an order analytical means for the concn. of cobalt, a dilution part connected on the sampling side of a specimen and an ultramicro-analysis part of cobalt.

**CONSTITUTION:** A specimen sampled is analyzed according to a cobalt analytical method such as a nitroso R method in an order analytical part to analyze rough concn. In a dilution part 21, a definite amount of the same specimen is made to flow in a flow passage 28 along with a carrier by a weighing device 22 to be sent to either one of diffusion flow passages 23W25. Herein, a change-over valve 27 is changed over corresponding to the concn. of the specimen measured by the analytical part 11. Since the specimen is diffused into the carrier while passes

through the flow passage, concn. change is shown with the elapse of time. Under this concn. change, the weighing time in a weighing device 42 is shifted from the time allowing the specimen to flow in by the weighing device 22 by a timer 44 and only the specimen passing through the weighing device 42 is made to flow in the flow of a reagent to be sent to an analytical part 41. The absorbancy of the diluted specimen is detected by a detector 43 and the concn. of cobalt is measured.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-30768

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月9日

G 01 N

35/08

21/77

31/22

GAK

8506-2G

8305-2G

8506-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 コバルト分析装置

⑯ 特 願 昭61-174593

⑰ 出 願 昭61(1986)7月24日

⑱ 発 明 者 夢 沼 克 嘉 茨城県水戸市堀町字新田1044番地 株式会社化研内  
 ⑱ 発 明 者 内 田 勝 秀 茨城県水戸市堀町字新田1044番地 株式会社化研内  
 ⑱ 発 明 者 伊 藤 剛 士 茨城県水戸市堀町字新田1044番地 株式会社化研内  
 ⑱ 発 明 者 花 本 行 生 茨城県水戸市堀町字新田1044番地 株式会社化研内  
 ⑱ 発 明 者 河 端 拓 治 鹿儿岛県鹿儿岛市元1丁目21番30号 鹿儿岛大学教養学部

⑲ 出 願 人 株式会社 化研内  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 北條 和由

茨城県水戸市堀町字新田1044番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

コバルト分析装置

## 2. 特許請求の範囲

コバルト濃度のオーダ分析手段を備えたオーダ分析部11と、試料のサンプリング側に接続された希釈部21と、フローインジェクション分析手段を備えた超微量コバルト分析部41とからなり、希釈部21は、採取された試料溶液の一定容量をキャリアの流れの中に供給する計量器22と、切替弁27、27を介して試料の流路28に接続された拡散能の異なる複数の拡散流路23、24、25とを備え、超微量コバルト分析部41は、上記希釈部21側から供給された試料溶液の一定容量を試験の流れの中に供給する計量器42と、同計量器42の上記計量器22に対する計量時間のずれを調整するタイマー44と、コバルト検出用のディテクタ43とを備えることを特徴とするコバルト分析装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、フローインジェクション分析法によってコバルト分析を行う場合に、広範囲の濃度の試料に対応することができ、かつフローインジェクション分析装置の流路の汚染等を防止できるコバルト分析装置に関する。

## 〔従来の技術〕

効率的でかつ精度の高い超微量コバルトの分析法として、N-フェニル-P-フェニレンジアミン(以下、「PPDA」という)とタイロンとの混合試薬を用いたフローインジェクション分析法(以下、「FIA」という)が既に開発されている。第5図は、このFIAによる超微量コバルト分析装置の一側である。

この装置では、試薬導入路2に導入された試薬の流れの中に試料Sを注入し、続いてこの流れの中に水酸化ナトリウム溶液と過酸化水素溶液を混合させて一次コイル6で反応させる。次いでポンプ5側から塩酸を送り、これを二次コイル7で混合した後、ディテクタ8で所定濃度

## 特開明63-30768(2)

の吸光度を測定し、試料Sに含まれるごく微量のコバルトを検出する。

(発明が解決しようとする問題点)

上記のFIAによる超微量コバルト分析装置によれば、pptオーダの濃度のコバルトを簡単な操作で検出できる。しかし、この分析装置では、ごく微量のコバルトにも敏感に反応する試薬を使用するため、試薬の流れの中にppbオーダやpptオーダのコバルト濃度を持つ試料が流入すると、流路がコバルトで汚染され、その後流入させた試料について、精確なコバルトの分析ができなくなる。

このため、上記FIA装置を使用して未知コバルト濃度の試料を分析するときは、ニトロソR法等、低濃度PFA法等の分析法によって、試料中のコバルト濃度の概量を測定するいわゆるオーダ分析を行った後、pptオーダまで希釈した試料をFIA装置に導入する方式がとられていた。

しかし、こうしたオーダ分析や希釈操作は、

煩雑な作業を必要とし、能率的な分析の障害となるだけでなく、原子価の冷却液のコバルト分析等の場合は、万一の場合には検査員が放射線被曝するおそれもある。

この発明は、従来のコバルト分析手段における上記の問題点を解決するためなされたもので、人手を介さず、ppmオーダからpptオーダまでの広範囲な濃度のコバルト分析が能率的に行える装置を提供することを目的とする。

(問題を解決するための手段)

この発明の構成を第1図と第4図に示した符号を引用しながら説明すると、この発明によるコバルト分析装置は、コバルト濃度のオーダごとの分析手段を備えたオーダ分析部11と、試料のサンプリング部に接続された希釈部21と、フローインジェクション分析手段を備えた超微量コバルト分析部41とからなる。

そして、上記希釈部21は、採取された試料溶液の一定容量をキャリアの流れの中に供給する計量器22と、切替弁27、27を介して試料の流れ

28に接続された拡散管の異なる複数の拡散流路23、24、25を備えている。また、超微量コバルト分析部41は、上記希釈部21側から供給された試料溶液の一定容量を試薬の流れの中に供給する計量器42と、同計量器42の上記計量器22に対する計量時間のずれを調整するタイマー44と、コバルト検出用のデテクタ43とを備えている。

(作用)

上記コバルト分析装置の作用を、これを使用したコバルト分析法と共に説明する。

まず、採取された試料がオーダ分析部11において、ニトロソR法、低濃度PFA法等のコバルト分析法によって分析され、その大まかな濃度が測定される。

一方、希釈部21では、同じ試料が計量器22によって、一定量だけ流路28の中にキャリアと共に流入され、これが上記拡散流路23、24、25の何れかに送られる。ここで、上記オーダ分析部11で測定された試料の大まかな濃度に応じて、切替弁27、27を切り替える。例えば濃度がppt

オーダ、或いはそれ以下のときは、拡散管の低い短い拡散流路23側に、一方ppb或いはppmオーダのように、濃度が比較的高いときは、より拡散管の高い拡散流路24、25側に切り替える。

第2図と第3図は、計量器22で試料を流入させた時間を基準として、拡散流路24と拡散流路25にそれぞれ試料とキャリアを送ったときの計量器42での試料濃度と時間の関係を示したものである。試料は流路を通過する過程でキャリアの中に拡散するため、時間の経過に伴って同図のような濃度変化を示す。そしてこの濃度変化は、拡散流路23、24、25の拡散能やキャリアの流速等によって異なるが、これらが一定であれば常に同じ濃度変化が再現される。

こうした時間の経過に伴う濃度変化のもとで、タイマー44により、計量器22で試料を流入させた時間から計量器42における計量時間をそれぞれ1、1だけずらし、1、1、1、1の間に計量器42を通過する試料だけを試薬の流れの中に流入させることにより、より低濃

## 特開昭63-30768(3)

度に希釈された試料を超微量コバルト分析部41  
図に送ることができる。この場合の希釈率は、  
上記1、4、10を定えることによって任意に設  
定することができる。例えば、希釈率を10<sup>-3</sup> 或  
いは10<sup>-4</sup> に設定することによって、ppmオーダーの  
試料や ppbオーダーの試料を、pptオーダーの試料に  
希釈できる。

この希釈された試料は、超微量コバルト分析  
部41において試薬と反応し、その吸光度がディ  
テクタ43で検出され、そのコバルト濃度が測定  
される。

## (実施例)

次に、この発明の実施例と、その望ましい実  
施態様について説明する。

オーダー分析部11のコバルト分析手段には、  
ニトロソ法、低濃度PPDA法等が使用でき  
る。即ち、試薬としてニトロソR溶液や低濃度  
PPDA溶液が使用され、ポンプ12によって上  
記試薬を送る管路13の中に、サンプリング管から  
ポンプ14によって採取された試料が流入される。

この試料は分散コイル15で試薬中に分散される  
と共に、試料に含まれるコバルトが試薬と反応  
し、その反応溶液の吸光度がディテクタ16で検  
出される。これによって上記吸光度に応じた試  
料のコバルト濃度が測定される。

図示の実施例では、この測定されたコバルト  
濃度がデータ処理器17で処理され、後に述べる  
切替弁27、27タイマー44の制御信号として用  
いられる。

既に述べたように、希釈部21は、計量器22と、  
切替弁27、27を介して試料の管路28に接続され  
た拡散管の異なる複数の拡散管路23、24、25と  
を備えている。

計量器22は、定容積管30と、6方切替弁31と  
からなり、6方切替弁31が実線で示す管路に切  
り替わったとき、サンプリングされた試料が定  
容積管30に満たされ、余分な試料が溢流される。  
この状態から点線で示す管路に切り替わると、  
ポンプ32によって供給されるキャリアによって、  
定容積管30の中の試料が管路28に押し出される。

なお、26は上記6方切替弁31を切り替えるタイ  
ミングを制御するタイマである。

拡散管路23、24、25は、その何れかが切替弁  
27、27によって管路28と選択的に接続される。  
図示の場合、切替弁27、27がオーダー分析部11  
側のデータ処理器17に連動しており、オーダー  
分析部11のディテクタ16から得られる出力信号  
により、管路28が何れかの拡散管路23、24、25  
に切り替えられる。これら、拡散管路23、24、  
25は、その中で試料をキャリアの中に拡散させ  
る能力、即ち拡散能がそれぞれ違っている。

例えば、第1図で示した実施例では、拡散路  
路23がほぼ直線的な通常のパイプで形成されて  
いる他、拡散管路24、25に各々長さの異なる拡  
散コイルが使用されている。このように、拡散  
管路23、24、25の長さや内径等を異ならせるこ  
とによって、各管路23、24、25の拡散能を異な  
らせることができる。

一方、第4図で示した実施例では、拡散管路  
24、25として二重管が使用されている。即ち、

これらはそれぞれ異なる系樹脂等からなる多孔質  
管24a、25aと、これを覆う外管24b、25bとから  
なり、外管24b、25bにキャリアを満たすと共に、  
六方切替弁31側から送られてきた試料溶液を上  
記多孔質管24a、25aの中に通す。このときの多  
孔質管24a、25aから外管24b、25bへの試料溶液  
の滲出によって試料溶液をキャリアの中へ拡散  
させる。この場合、多孔質管24a、25aの開口率  
や表面積を異ならせることによって、各拡散路  
路24、25毎に拡散能を各々異ならせることがで  
きる。

微量コバルト分析部41は、計量器42を介して  
上記希釈部21に接続される。また、ポンプ45を  
介して、図示していないPPDAとタイロンの  
混合試薬の供給側が同計量器42に接続されてい  
る。

計量器42は、定容積管46と6方切替弁47とから  
なり、6方切替弁47が実線で示す管路に切り  
替わったとき、キャリアとこの中に拡散した試  
料が定容積管46に満たされる。この状態から点

## 特開昭63-30768(4)

該で示す流路に切り替わると、ポンプ45によって供給される試薬によって、定容容量46の中の試料が流路48に押し出される。

上記6方切替弁47の切り替えは、タイマー44により、希釈部21側の6方切替弁31の切り替え時間にタイミングをとって行われる。即ち、タイマー26によって希釈部21側の6方切替弁31が実際から点検のように切り替わってから、 $t_1$ 、或いは $t_2$ だけ遅れて6方切替弁47が実際から点検で示すように切り替わる。これによって第2図や第3図で示すように、上記 $t_1$ 、或いは $t_2$ から、それぞれ $t_1$ 、或いは $t_2$ までの間に6方切替弁47を通過する試料とキャリアの溶液のみが試薬と共に流路48に流入する。

なお、上記 $t_1$ 、 $t_2$ 等の時間は、予め求められた第2図や第3図のような濃度-時間曲線をもとに、必要な希釈率が得られるように設定する。

流路48に流入した試料と試薬は、ポンプ49側から送られてくる水酸化ナトリウム溶液と過酸

化水素溶液と混合し、一次コイル50でこれらと反応する。次いでポンプ49側から硫酸を送り、これを二次コイル51で混合した後、ディテクタ43で所定波長の吸光度を測定し、試料に含まれるごく微量のコバルトを検出する。

## (発明の効果)

以上説明した通り、この発明によれば、FIA法によるコバルト分析を行う場合に、pptオーダのコバルトを含む試料だけでなく、それより濃度の高いppb或いはppmオーダのコバルトを含む試料も分析することができ、広範囲なコバルト濃度の試料に対応できるようになる。しかも、ごく低いコバルト濃度に敏感に反応する試薬を使用する超微量コバルト分析部41側には、pptオーダまで希釈された試料が送ることができ、高濃度のコバルトによる流路の汚染等が防止できる。

さらに、面倒な希釈操作が試料の流れの中で連続して行えるため、サンプルから試料を順次サンプリングしながら、多数の試料を順次分析

することが可能になる等、分析操作が容易である。加えて、最終的に全試料がP.P.D.A法によって分析されるため、同じ信号量とコバルト濃度との関係でデータを一律に処理することができ利点を有する。

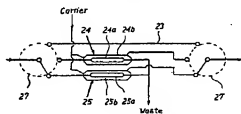
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施例を示す流れ図。第2図及び第3図は、計量器を通過するキャリア中のコバルト濃度と時間の関係の例を示すグラフ。第4図は、この発明の他の実施例を示す要部の流れ図。第5図は、FIA法によるコバルト分析装置を示す流れ図である。

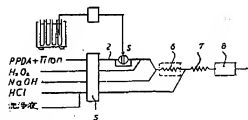
11---オーダ分析部 21---希釈部  
22、42---計量器 23、24、25---拡散流路  
27、27---切替弁 28---流路  
41---超微量コバルト分析部 43---ディテクタ  
44---タイマー

発明者 野 沼 克 嘉  
内 田 隆 秀  
伊 藤 剛 士

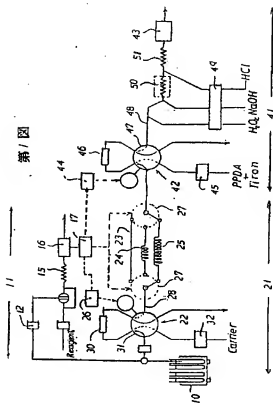
第4図



第5図



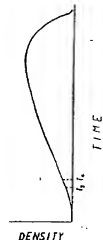
特開昭63-30768(5)



第2図



第3図



11...カーラー分析部

21...電部

22, 42...計器

23, 24, 25...感電線

27, 27...切替弁

28...流路

41...通電コバルト分析部

43...ディテクタ

44...ダイヤル